

На правах рукописи

ЕФИМОВ МИХАИЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ
1,4,7-ТРИАЗАЦИКЛАНОВОГО ЛИГАНДА НА СТАБИЛЬНОСТЬ
ДИМЕТИЛГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(IV)**

02.00.03 – органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И.Ульянова-Ленина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Соломонов Борис Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Бухаров Сергей Владимирович

доктор химических наук, профессор
Клочков Владимир Васильевич

Ведущая организация: Учреждение РАН Институт органической
и физической химии
им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН
(г. Казань)

Защита диссертации состоится «5» марта 2009 года в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 при Казанском государственном университете по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова при КГУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Отдел аттестации научных кадров.

Автореферат разослан « » _____ 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

М.А. Казымова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Алканы – класс органических соединений, данных человечеству природой в наибольших количествах. Превращение предельных углеводородов в их функциональные производные в мягких условиях и с высокой селективностью – одна из основных задач органического синтеза. Природный газ и компоненты нефти, основу которых составляют насыщенные углеводороды, представляют собой перспективное сырье для химической промышленности, в том случае, если будет найден способ преодоления относительно невысокой реакционной способности алканов в обычных условиях. Кроме того, метан, который является основным компонентом природного газа, отвечает современным тенденциям развития промышленного органического синтеза, приоритетными направлениями развития которого должны стать пути синтеза широкого спектра органических соединений, исходя из молекул, содержащих в своем составе один атом углерода.

Произошедшее в конце 60-х годов открытие реакций активации С-Н связей алканов при участии комплексов платины(II) явилось толчком к поиску новых способов функционализации парафинов, идущих эффективнее или в условиях более мягких, чем это бывает в случае «классического» радикального галогенирования и окисления, реакций типа Фентона или окисления в присутствии биомиметических катализаторов. Концентрирование усилий на данном направлении привело к тому, что уже к началу нового века было найдено около полудюжины металлоорганических систем на основе комплексов рутения(0), осмия(0), иридия(I), родия(I), платины(0), лутеция(I), способных расщеплять С-Н связи по схеме окислительного присоединения в мягких условиях.

Однако вплоть до настоящего времени открытие большинства катализируемых металлокомплексами переходных металлов реакций функционализации углеводородов не является продуктом целенаправленного поиска, базирующегося на каком-либо теоретическом фундаменте. В то же время ясно, что прогресс в этой области немыслим без изучения механизмов реакций С-Н активации, детального знания состава и строения металлокомплексов, характеристик возможных интермедиатов и активных комплексов, количественных оценок кинетических и термодинамических эффектов процесса. С целью выработки осознанных подходов к выбору металлокомплексных катализаторов, нахождению путей управления активностью и селективностью, перспективным представляется применение современных методов теоретического, прежде всего квантовохимического, анализа имеющихся и вновь получаемых экспериментальных данных.

Работа является частью плановых научных исследований, проводимых в Химическом Институте им. А.М. Бутлерова при КГУ по теме «Физико-химические аспекты процессов катализа, сорбции, комплексообразования и межмолекулярного взаимодействия (№ госрегистрации 01200609664), работ, выполненных при финансовой поддержке РФФИ (проект 01-03-32692а).

Целью настоящей работы был *направленный* поиск новых металлокомплексных систем активации и функционализации углеводородов комплексами платины, экспериментальное и теоретическое изучение каталитических и стехиометрических процессов с их участием, выявление факторов, определяющих взаимосвязь строения и эффективности металлокомплекса в реакции активации С-Н связей субстрата по механизму окислительного присоединения.

Научная новизна работы состоит в том, что автором **впервые** экспериментально продемонстрирована зависимость активности металлокомплекса в реакциях активации углеводородов от размера циклического лиганда, а также наличия в его составе N-алкильных заместителей. На основе обобщения полученных экспериментальных и теоретических данных предложен подход по поиску оптимальной структуры лиганда, металлокомплекс на основе которого будет обладать заданной активностью в реакциях функционализации углеводородов.

Практическая значимость работы состоит в том, что автором найдены новые системы, в которых протекают реакции каталитической активации С-Н связей углеводородов, а также установлена взаимосвязь между структурой металлокомплекса и его эффективностью в реакции активации углеводородного субстрата. Разработана универсальная методика исчерпывающего N-метилирования азацикланов, позволяющая получать целевые продукты с высокими выходами. Установлено, что введение N-алкильных заместителей в молекулы 1,4,7-триазациклоалканов способствует увеличению растворимости металлокомплексов на их основе в неполярных и малополярных средах.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Синтезирован и охарактеризован ряд новых макроазациклических лигандов: 1,4,7-триэтил-1,4,7-триазациклодекан, 1,4,7-триметил-1,4,7-триазациклоундекан, 1,4,7-триэтил-1,4,7-триазациклоундекан и 1,4,8-триизопропил-1,4,8-триазациклоундекан. Оптимизированы условия реакций обмена лигандов в бис(μ -диметилсульфидо)тетраметилдиплатине(II) на каждый из упомянутых азацикланов. Структура полученных комплексов установлена методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ спектроскопии.
2. Получены и спектрально охарактеризованы гидридные комплексы платины(IV) на основе синтезированных азациклолигандов, изучена их кинетическая устойчивость.
3. В рамках квантово-химического метода функционала плотности с полной оптимизацией геометрии рассчитаны все возможные структуры реагентов, продуктов и соответствующих переходных состояний исследованных реакций. Установлен достоверный путь процесса восстановительного элиминирования метана из изученных диметилгидридных комплексов платины(IV).
4. Впервые экспериментально показана возможность целенаправленного регулирования термодинамических параметров реакции окислительного

присоединения углеводорода к металлокомплексу только лишь с помощью изменения структуры лиганда.

5. Продемонстрирована возможность активации ряда углеводородных субстратов частицами типа $[\text{LPtMe}]^+\text{BAr}_4^{\text{F}-}$, образующихся в ходе распада диметилгидридных комплексов $[\text{LPtMe}_2\text{H}]^+\text{BAr}_4^{\text{F}-}$, где L = триазациклановый лиганд.

Личный вклад автора состоял в подборе объектов исследования, планировании и осуществлении экспериментальной части работы, установлении структур всех ключевых соединений, выполнении квантово-химических расчетов. Анализ полученных данных и формулировка выводов работы были также произведены автором.

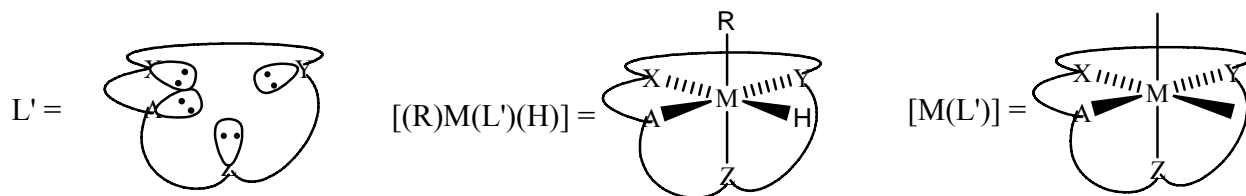
Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на IV Всероссийской конференции по металлоорганической химии, посвященной 100-летию со дня рождения академика А.Н. Несмеянова (Москва, 1999), Международной научной конференции «Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry», посвященной 80-летию со дня рождения Марка Вольпина (Москва, 2003), а также на Итоговых научных конференциях КГУ за 2004 и 2007 годы.

Публикации по работе. По теме диссертации имеется 1 публикация в центральном отечественном журнале, а также тезисы 3 докладов в материалах международных, российских и региональных конференций.

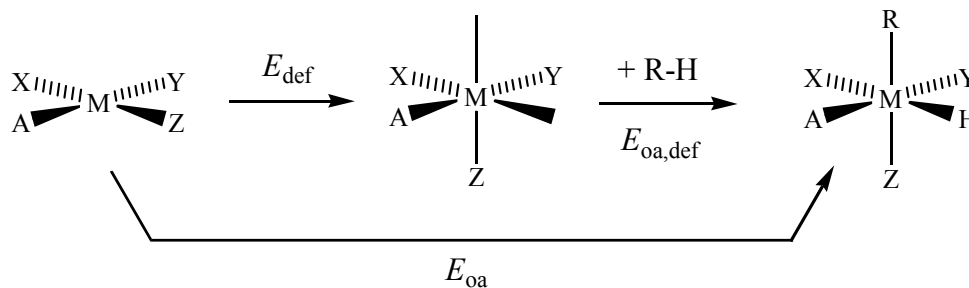
Объем и структура работы. Диссертация изложена на 136 страницах, содержит 8 таблиц, 25 рисунков, 9 схем; список цитируемой литературы из 124 наименований. Работа содержит семь глав, введение, раздел «Основные результаты и выводы» и список цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Ранее в работах (Ведерников А.Н., Шамов Г.А., Соломонов Б.Н. ЖОХ, -1999. - Т. 69. -С. 1144; Рос.Хим.Журн., -1999. -Т. 43. -С. 22.) была сформулирована гипотеза, согласно которой всякий лиганд L' с дентатностью 4 и с расположением донорных атомов А, Х, Y, Z, точно отвечающим таковому в продукте окислительного присоединения алкана $[(R)M(L')(H)]$ к 16 электронному d -металлокомплексу $[M(L')]$:



будет термодинамически благоприятствовать течению процесса окислительного присоединения в сравнении с плоскоквадратными 16 электронными комплексами. Этот эффект достигается за счет исключения высоких затрат энергии на деформацию E_{def} термодинамически выгодного плоского координационного узла металла $[M(AXYZ)]$ в ходе реакции, ведущей к октаэдрическому продукту $[(R)M(A)(X)(Y)(Z)H]$:



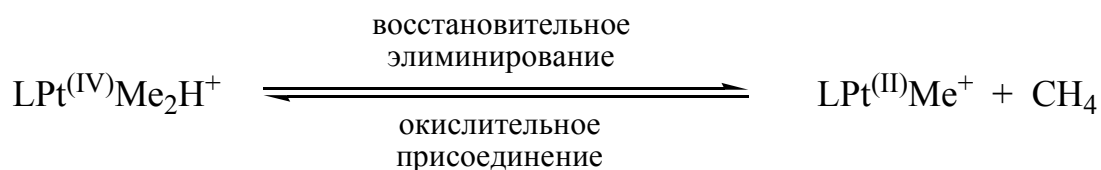
$$E_{oa} = E_{def} + E_{oa,def}$$

здесь $E_{oa,def}$ – энергия реакции присоединения метана к частице с координационным узлом, уже полностью подстроившимся под геометрию продукта реакции.

До настоящего момента данная гипотеза, позволяющая осознанно подходить к дизайну лигандного окружения металлокомплекса с заданной заранее активностью в реакции активации, не подвергалась экспериментальной проверке. Работа, направленная на сравнение свойств серии металлокомплексов на основе ряда однотипных лигандов, отличающихся лишь геометрией координационного узла, была проведена нами впервые.

В ходе работы было проведено изучение закономерностей реакции восстановительного элиминирования метана из диметилгидридных комплексов

платины(IV) – процесса, обратного окислительному присоединению метана к комплексу платины(II):



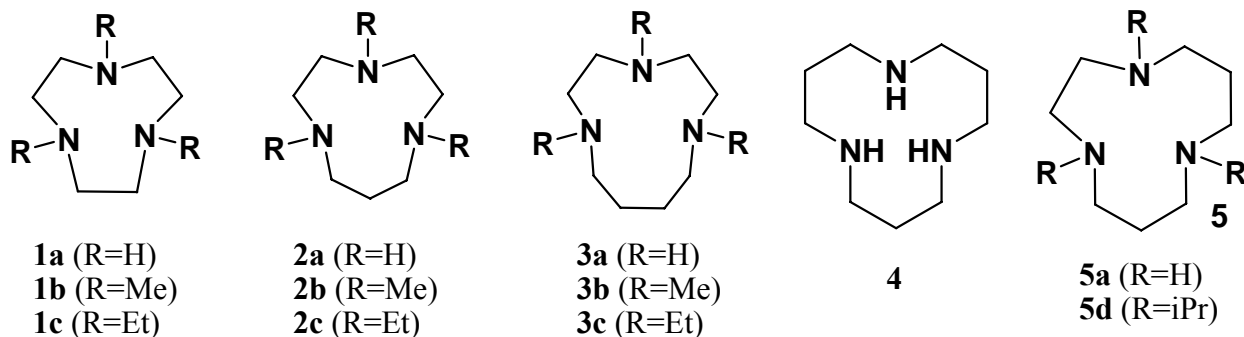
Для вынесения суждения о механизме прямой реакции с помощью экспериментальных исследований термодинамически благоприятной обратной реакции был использован принцип микроскопической обратимости.

Требуемые для такого изучения малостабильные диметилгидридные комплексы платины(IV) могут быть получены путем взаимодействия диметильных комплексов платины(II) с протонодонорными агентами.

Объекты и методы исследования

Требование тетрадентатности хелатирующего лиганда вытекает из значения разности между шестью – координационным числом металла в продукте реакции окислительного присоединения C-H связи, и двумя – числом координационных мест, необходимых для размещения алкильного и гидридного лигандов. В действительности, требование тетрадентатности лиганда может быть смягчено до *fac*-тридентатности. Это обусловлено тем, что для октаэдрического искажения плоского координационного узла [M(AXYZ)] (см. схему выше) необходимо и достаточно вывести из координационной плоскости лишь один из донорных атомов, например, Z. Четвертый донорный атом при идеально квадратной геометрии исходного комплекса и идеально октаэдрической геометрии продукта реакции не участвует в процессе деформации.

В качестве лигандов был выбран ряд триазацикланов:

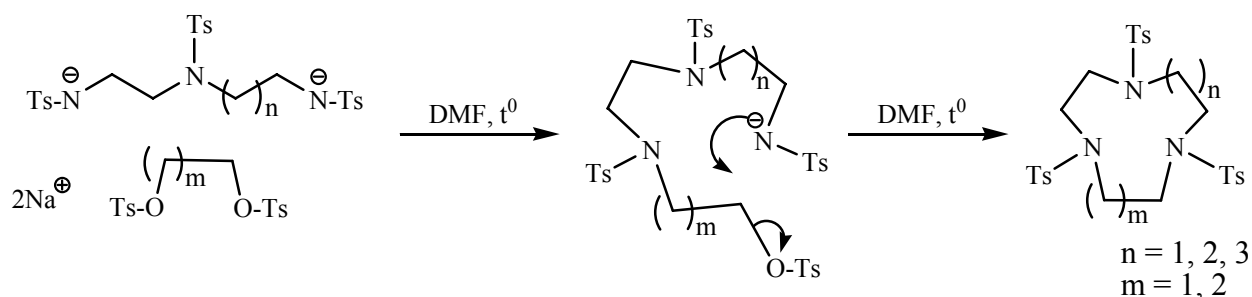


Достоинства такого выбора при решении поставленной задачи состояли в том, что геометрические параметры координационных узлов металлокомплексов типа LPtMe_2H^+ на основе лигандов ряда обладали достаточным разнообразием для обнаружения четкой взаимосвязи структура-свойство. Время жизни изучаемых металлокомплексов составило десятки минут, что позволило провести их четкую идентификацию наиболее информативным для подобных объектов методом – с

помощью ЯМР ^1H спектроскопии. Предложенные лиганды синтетически доступны; циклические предшественники – структуры (2а, 3а), могут быть легко модифицированы путем введения заместителей к атомам азота. Теоретический анализ изученных систем, вследствие простоты структур молекул макроциклов и металлокомплексов на их основе, был проведен без создания расчетной модели, которая неизбежно внесла бы ряд погрешностей и условностей в полученные данные.

Синтез лигандов

Синтез триазакикланов был осуществлен по методу Ричмана-Аткинса, схема которого приведена ниже. Задача синтеза соответствующего триазакиклоалкана сводится к синтезу прекурсора тритозилтриамина, литературные методики синтеза которого оказались неоптимальными.

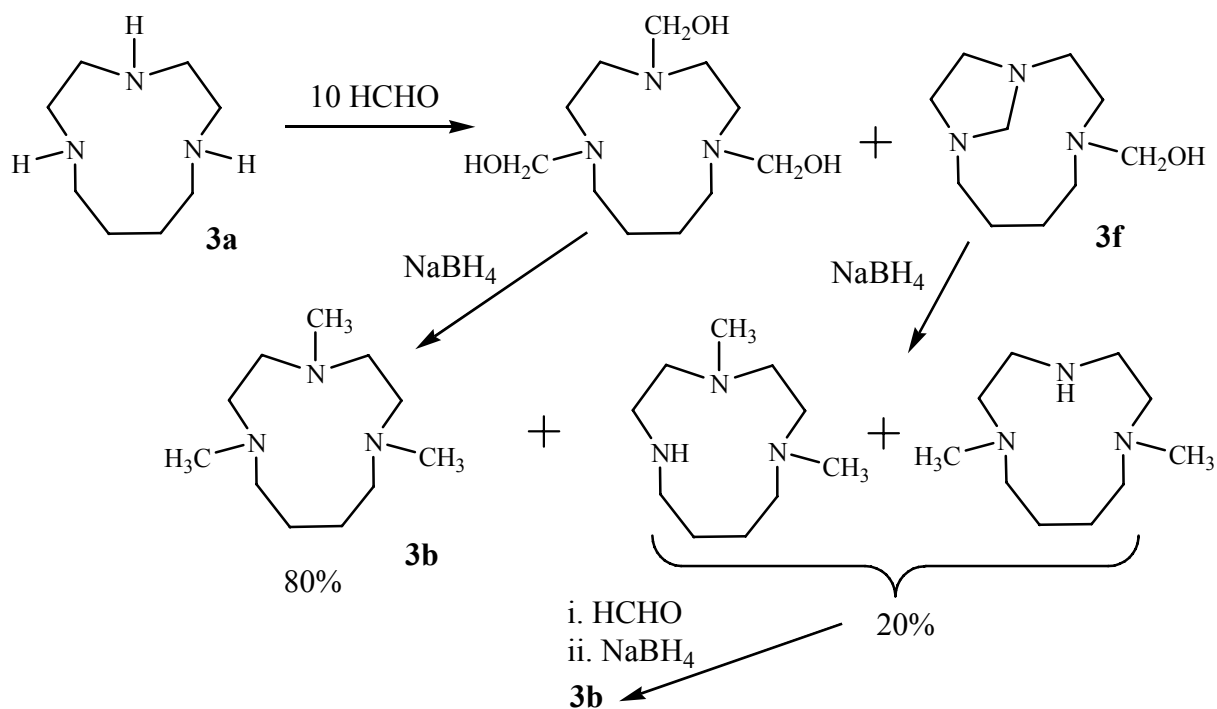


Линейные триазаалканы были синтезированы по реакции между этилендиамином (1,3-проплендиамином) и акрилонитрилом, с последующим восстановлением полученного продукта алюмогидридом лития в среде ТГФ.

Взаимодействие акрилонитрила с диаминами проводилось без использования рекомендуемого в литературных источниках растворителя – метанола, что позволило сократить время протекания реакции и повысило выход продукта с 46% до 90%. Этому дополнительно способствовал использованный нами 4-7 кратный избыток диамина, что значительно уменьшило количество побочного продукта, образующегося при взаимодействии двух молекул нитрила с одной молекулой диамина. Восстановление продукта алюмогидридом лития, при небольшом снижении выхода триамина, позволяет избежать процедуры гидрирования на никеле Ренея при высоком давлении в сильноокислых средах, что не всегда удобно.

Введение N-алкильных заместителей

Нами был разработан универсальный подход к исчерпывающему N-метилированию азамакроциклов, который состоит в последовательности операций: оксиметилировании аминогрупп и восстановлении смеси продуктов борогидридом натрия, в результате чего образуется смесь ди- и триметилпроизводных азакикланов, которую без разделения вновь подвергают описанной последовательности операций, приводящей к получению чистых N,N',N''-триметилпроизводных. Такой подход является общим для широкого круга макроазакиклических соединений.



При действии избытка формальдегида на 1,4,7-триазациклоундекан в среде абсолютного метанола, когда на одну аминогруппу приходится более чем трехкратный избыток реагента, наряду моноциклическим производным образуется бициклический продукт (**3f**). В образовании побочного бициклического соединения принимает участие примерно пятая часть исходного макроазациклана, о чем можно судить по тому, что содержание дизамещенных продуктов в выделенной смеси составляло около 20 мольных %.

Полученная трудноразделимая смесь ди- и триметилпроизводных после выделения из реакционной смеси вновь подвергалась последовательному действию избытка раствора формальдегида в метиловом спирте и восстанавливающего агента, в результате чего был получен чистый (**3b**) (N,N',N''-триметил-1,4,7-триазациклоундекан) с выходом 80%.

Предложенная нами модификация процесса синтеза алкилированных азацикланов, несмотря на увеличение числа стадий процесса, позволила увеличить выход целевого продукта до 80%, по сравнению с 60% при использовании литературной методики.

Синтез и свойства диметилгидридных комплексов платины(IV)

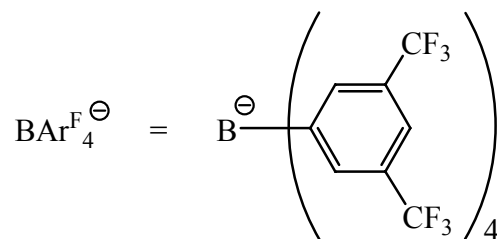
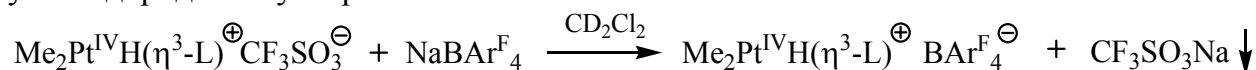
Синтез диметилгидридных комплексов платины(IV) осуществляется в ходе реакции обмена лигандов:



Использование биядерного комплекса $[\text{Me}_2\text{Pt}(\text{SMe}_2)]_2$ в качестве исходного соединения для синтеза LPtMe_2 позволило получить комплексы высокой степени чистоты, с выходом близким к теоретическому. Состояние равновесия в системе $[\text{Me}_2\text{Pt}(\text{SMe}_2)]_2/\text{L}$ достигается в течении нескольких часов, при этом в исходной смеси доминируют реагенты. Высокие выходы продукта были достигнуты благодаря низкой температуре кипения диметилсульфида, который мог быть эффективно удален при многократном упаривании реакционной смеси в вакууме. Комплексы LPtMe_2 представляют собой белоснежные кристаллические вещества, крайне чувствительные к следам кислорода воздуха и воды. Работа с ними проводилась в атмосфере аргона с использованием стандартной шленковской аппаратуры. Структура соединений доказана с помощью методов ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

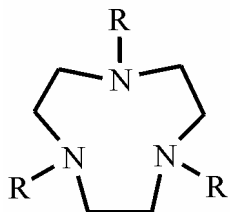
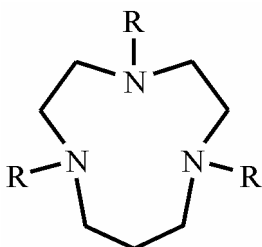
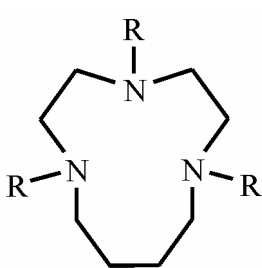
Процесс протонирования осуществлялся в среде хлористого метилена или метанола. Протонирование происходит практически мгновенно при смешении растворов эквивалентных количеств сильных кислот (трифторметансульфоновой, трифторуксусной, п-толуолсульфокислоты) и LPtMe_2 .

Для выявления процессов активации трифлат анион (в нашем случае протонирование осуществлялось трифторметансульфоновой кислотой) заменялся на некоординирующий тетраарилборат – BAr_4^{\ominus} (BAr_4^{\ominus} = тетракис(3,5-бис(трифторометил)фенил)борат), путем добавления в реакционную смесь тетраарилбората натрия, обладающего высокой устойчивостью в кислых средах. Кроме того, замена трифлат аниона на липофильный тетраарилборат позволяет существенно повысить растворимость соответствующих комплексов в углеводородных субстратах.



Данные об устойчивости изученных алкилгидридных комплексов приведены в таблице 1. Было установлено, что распад нестойких алкилгидридных комплексов представляет собой реакцию первого порядка. Четко прослеживается тенденция к снижению стабильности по мере роста размера цикла (при переходе от **(1b)** PtMe_2H^+ к **(3b)** PtMe_2H^+ , а также от **(2c)** PtMe_2H^+ к **(3c)** PtMe_2H^+ в столбцах) и появлению N-алкильных заместителей в структуре лиганда (при переходе от **(3a)** PtMe_2H^+ к **(3b)** PtMe_2H^+ и затем к **(3c)** PtMe_2H^+).

Таблица 1. Устойчивость $LPtMe_2H^+X^-$ комплексов

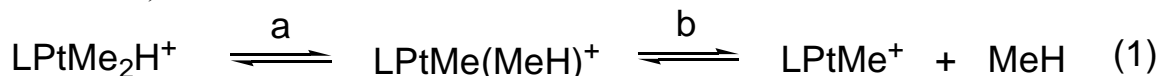
L \ R	R = H	R = Me	R = Et
	<p>стабилен* (CD_3)$_2$CO, $CF_3SO_3^-$</p> <p>-19.5 с (1H, PtH, $^1J_{Pt-H}=1339$ Гц)</p>	<p>стабилен* (CD_3)$_2$CO, $CF_3SO_3^-$</p> <p>-20.99 с (1H, PtH, $^1J_{Pt-H}=1406$ Гц)</p>	<p>—————</p>
	<p>стабилен (CD_3)$_2$CO, $BAr^F_4^-$</p> <p>-19.79 уш. (1H, PtH, $^1J_{Pt-H}=1341$ Гц), -19.06 с (1H, PtH, $^1J_{Pt-H}=1313$ Гц)</p>	<p>—————</p>	<p>стабилен CD_2Cl_2, $BAr^F_4^-$</p> <p>-21.96 уш. (1H, PtH, $^1J_{Pt-H}=1460.4$ Гц)</p>
	<p>стабилен CD_2Cl_2, $BAr^F_4^-$</p> <p>-20.18 уш. (1H, PtH, $^1J_{Pt-H}=1360$ Гц), -19.46 с (1H, PtH, $^1J_{Pt-H}=1303$ Гц)</p>	<p>$\tau_{1/2}=350$ мин CD_2Cl_2, $BAr^F_4^-$</p> <p>-22.80 уш. (1H, PtH, $^1J_{Pt-H}=1483.3$ Гц)</p>	<p>$\tau_{1/2}=30$ мин CD_2Cl_2, $BAr^F_4^-$</p> <p>-23.09 уш. (1H, PtH, $^1J_{Pt-H}=1462$ Гц)</p>

* Литературные данные

В таблице приведены данные о растворителе, противоионе X^- , параметрах сигнала гидридного лиганда в спектре ЯМР 1H .

Теоретический анализ

Рассчитанные нами в рамках метода функционала плотности величины *активационных барьеров* процесса восстановительного элиминирования метана (уравнение 1):



достаточно велики и составляют 15.6 и 15.8 ккал/моль, для L = **(1a)** и **(1b)** соответственно (см. табл. 2). Сравнение геометрии исходного металлокомплекса **(1a)**PtMe₂H⁺ и соответствующего переходного состояния позволяет обнаружить, что связь Pt-N, расположенная в *транс*- положении по отношению к гидридному лиганду, в исходном комплексе равная 2,260Å, претерпевает существенное удлинение при приближении системы к переходному состоянию, где эта величина составляет 2,665Å. Возможность удлинения этой связи в соответствующих переходных состояниях комплексов на основе бóльших по размеру макроциклов обуславливает понижение их стабильности вследствие большей легкости достижения пятикоординированного состояния.

Таблица 2.

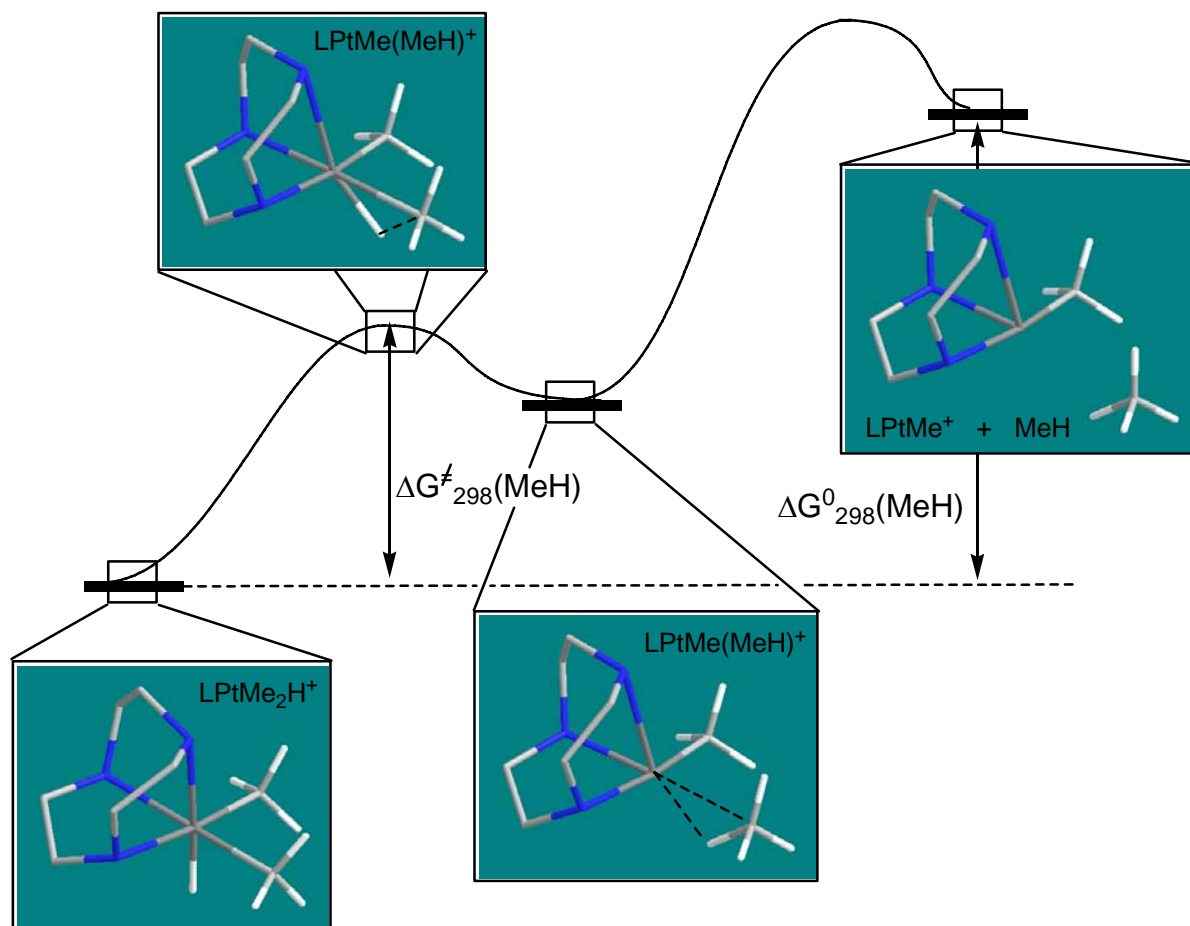
Рассчитанные величины активационных барьеров $\Delta G^\ddagger_{298}(\text{MeH})$ (ур. 1a) и изменения свободной энергии $\Delta G^0_{298}(\text{MeH})$ реакции восстановительного элиминирования метана из триазациклановых комплексов типа LPtMe₂H⁺, а также избранные геометрические характеристики реагентов и продуктов.

	1a	1b	2a	2b	2c	3a	3b	3c	4
$\Delta G^0_{298}(\text{MeH})$, ккал/моль	25.1	22.9	26.1	21.4	19.5	23.1	8.1	5.2	12.5
$\Delta G^\ddagger_{298}(\text{MeH})$, ккал/моль	15.6	15.8	17.5	17.4	17.8	16.6	13.1	11.3	19.4
l(Pt-N), Å	2.260	2.299	2.234	2.317	2.325	2.248	2.366	2.432	2.269
l(Pt-N)TS, Å	2.665	2.675	2.632	2.687	2.678	2.657	2.937	3.122	2.692

Рассчитанные величины *изменений свободной энергии Гиббса* процесса восстановительного элиминирования метана из комплекса LPtMe₂H⁺, где L = **(1a)** и **(1b)** (уравн. 1), $\Delta G^0_{298}(\text{MeH})$, также достаточно велики: 25.1 и 22.9 ккал/моль соответственно (см. табл. 2). Последнее снижено благодаря увеличению стерической загруженности триазациклононанового лиганда **(1b)**. Появление объемных заместителей отражается на межъядерных расстояниях Pt-N, которые увеличены у **(1b)**PtMe₂H⁺ комплекса по сравнению с **(1a)**PtMe₂H⁺.

Меньшее значение энергии $\Delta G^\ddagger_{298}(\text{MeH})$ по сравнению с $\Delta G^0_{298}(\text{MeH})$ – объясняется образованием интермедиата – σ-метанового комплекса LPtMe(MeH)⁺, являющегося продуктом элементарной стадии реакции распада LPtMe₂H⁺. Использование метода внутренней координаты реакции позволило подтвердить это предположение. На профиле реакции восстановительного элиминирования метана

из комплекса **(1a)**PtMe₂H⁺, представленного на рисунке, показан σ -метановый комплекс, лежащий на пути процесса.



Для количественной оценки взаимосвязи структуры лиганда и кинетической, а также термодинамической, стабильности комплексов типа LPtMe_2H^+ были рассчитаны энергии всех возможных изомеров исходных металлокомплексов LPtMe_2H^+ , продуктов реакции элиминирования метана LPtMe^+ и соответствующих переходных состояний; для наиболее стабильных изомеров были рассчитаны величины $\Delta G^0_{298}(\text{MeH})$ и $\Delta G^\ddagger_{298}(\text{MeH})$, приведенные в таблице 2.

Рассчитанное изменение свободной энергии Гиббса в ходе реакции (1) имеет положительное значение для всех изученных комплексов. Следовательно, термодинамически благоприятным является обратный процесс – реакция окислительного присоединения метана к частице типа LPtMe^+ .

При увеличении размера цикла лиганда сначала на одну, а затем на две метиленовые группы (при переходе от 1,4,7-триаза-циклононана к 1,4,7-триаза-циклоундекану), наблюдается немонокотное изменение свойств металлокомплекса – имеется слабо выраженный максимум термодинамической стабильности комплекса LPtMe_2H^+ на основе макроцикла **(2a)**.

Анализ геометрии комплексов LPtMe_2H^+ позволил нам установить, что такая зависимость, наблюдающаяся при увеличении размера цикла, вызвана тем, что донорные атомы увеличенной а, значит, более гибкой молекулы лиганда могут, как это было в случае с девятичленным циклом, занять в пространстве места, отвечающие вершинам правильного октаэдра – оптимальной геометрии координационного узла платины(IV). При переходе к 11-и и 12-и членным циклам обнаруживается снижение значения $\Delta G^0_{298}(\text{MeH})$.

Метилирование исходного макроцикла оказывает незначительное влияние на величину $\Delta G^0_{298}(\text{MeH})$ у девятичленных макроциклических комплексов (сравнительные значения **(1a)** и **(1b)**), в то время как для десяти- и одиннадцатичленных производных **(2b)** и **(3b)** этот эффект выражен гораздо более отчетливо. Наконец, введение этильных заместителей к каждому из трех атомов азота лиганда **(2a)** вызывает лишь незначительное снижение стабильности комплекса, тогда как эффект от подобной модификации лиганда **(3a)**, получается очень впечатляющим.

Несмотря на то, что значения $\Delta G^0_{298}(\text{MeH})$, приведенные в таблице 2, демонстрируют влияние размера цикла и наличия N-алкильных заместителей на термодинамику реакции (1), сами по себе эти цифры не дают возможности выявить происхождение обсуждаемых эффектов. Это связано с уже обсуждавшимся нами существенным изменением конфигурации молекулы лиганда в координационной сфере металла, при переходе от девяти- к десяти- и одиннадцатичленным циклам. Поэтому проводить прямое сравнение свойств металлокомплексов, рассматривая только лишь два параметра – размер цикла лиганда и кинетическую стабильность алкилгидридных комплексов, по-видимому, некорректно. Комплексы LPtMe_2H^+ и LPtMe^+ , участвующие в равновесии (1), могут иметь различную «чувствительность» к вариациям структуры лиганда. С позиций термодинамики «чувствительность» к вариациям структуры лиганда может быть выражена в количественных величинах при рассмотрении пар свободных энергий Гиббса для реакции (2) и (3), соответственно $\Delta G^0_{298}(\text{PtMe}_2\text{H})$ и $\Delta G^0_{298}(\text{PtMe})$:



Полученные величины изменения свободной энергии реакций характеризуют эффект стабилизации, оказываемый макроциклическим лигандом, при координации с фрагментами PtMe_2H^+ и PtMe^+ соответственно. Свободные энергии Гиббса лигандов L, необходимые для расчета, были взяты для наиболее стабильного конформера молекулы лиганда.

Таблица 3.

Относительные значения свободной энергии стабилизации $PtMe_2H^+$ и $PtMe^+$ фрагментов триазациклоалканами L , $\Delta\Delta G^0_{298}(PtMe_2H)$ и $\Delta\Delta G^0_{298}(PtMe)$, а также избранные геометрические параметры наиболее устойчивого изомера $LPtMe^+$.

	1a	1b	2a	2b	2c	3a	3b	3c	4
$\Delta\Delta G^0_{298}(PtMe_2H)$	0	3.1	-8.8	1.0	3.3	0.6	10.0	10.8	3.4
$\Delta\Delta G^0_{298}(PtMe)$	0	0.8	-8.4	-3.3	-3.0	3.6	-6.9	-9.4	-7.1
$l(Pt-N)$	2.061, 2.249, 2.716	2.086, 2.243, 2.718	2.075, 2.226, 2.668	2.194, 2.242, 2.247	2.191, 2.237, 2.238	2.131, 2.144, 2.177	2.142, 2.150, 2.192	2.141, 2.151, 2.195	2.249, 2.258, 2.275

Для продукта реакции – комплекса типа $LPtMe^+$ – свободная энергия будет тем ниже, чем ближе геометрия комплекса приблизится к планарной, при этом лиганд должен координироваться всеми тремя донорными атомами. Комплексы $LPtMe^+$ на основе малых циклов (**1a**) и (**1b**) не могут иметь четырехкоординированную планарную конфигурацию координационного узла. Согласно расчетам, наиболее стабильными оказываются η^2 -комплексы – разница с η^3 -изомерами, для расчета энергий которых длины всех Pt-N связей искусственно фиксируются, составляет несколько ккал/моль. В случае большего по размеру цикла (**2a**) один из углов N-Pt-N становится больше, соответственно для (**2a**) $PtMe^+$ возможно большее уплощение координационного узла, следствием чего является укорочение и усиление третьей связи металл-азот. Этот эффект еще ярче выражен в случае больших макроциклов и их N-алкилированных аналогов. В результате гаптность лиганда в комплексах (**2b-4a**) равна трем.

Сравнивая энергии стабилизации фрагментов $PtMe_2H^+$ и $PtMe^+$ лигандами L , нужно отметить чередование значений величин упомянутого эффекта при переходе от (**1a**) к (**3a**) по мере того, как увеличивается цепочка атомов, разделяющих два атома азота макроциклической молекулы. Неожиданным здесь оказывается то, что 1,4,7-триазациклодекан (**2a**) более эффективно стабилизирует октаэдрический комплекс $Pt(IV)$, равно как и $PtMe^+$ фрагмент.

Увеличение длины алкильных заместителей у атома азота (при переходе от метильного к большим заместителям), казалось бы, не должно влиять на величины барьеров активации, т.к. при этом не возрастает величина стерического отталкивания между Pt-Me группами и заместителями, которые располагаются в экваториальной плоскости молекулы. Однако, расчет показал, что введение N-алкильных заместителей в молекулы лигандов оказывает заметный эффект на величину энергии активации (почти 5 ккал/моль при переходе от (**3a**) к (**3c**)) в случае комплексов на основе ряда 1,4,7-триазациклоундекановых лигандов.

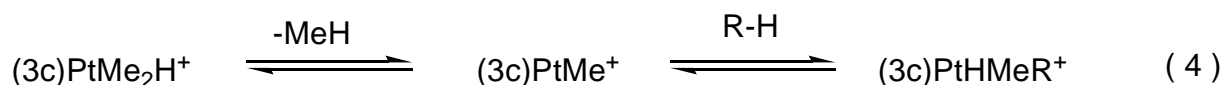
Наиболее склонен к восстановительному элиминированию самого инертного из алканов – метана, комплекс (**3c**) $PtMe_2H^+$. Рассчитанная для этого комплекса энергия активации $\Delta G^\ddagger_{298}(MeH)$ реакции (1) в газовой фазе составляет 5.2 ккал/моль. Ожидалось, что продукты распада диметилгидридных комплексов

платины на основе лиганда (**3c**) – электрононенасыщенные комплексы платины(II), в соответствующих условиях, в присутствии более активных, чем метан углеводородных субстратов, будут способны к активации С-Н связей углеводородов.

Проведенный теоретический анализ позволяет оценить эффект адаптации координационного узла металлокомплекса под продукт окислительного присоединения, основываясь на сравнении сумм свободных энергий Гиббса взаимодействия свободного лиганда с фрагментами PtMe_2^+ и PtMe^+ . Ценность предложенного подхода состоит в том, что он применим к лигандам любого типа.

Реакции активации углеводородных субстратов

Активность комплексов типа LPtMe^+ на основе триазициклановых лигандов в реакциях активации углеводородов была показана в экспериментах, где распад комплекса (**3c**) $\text{PtMe}_2\text{H}(\text{BAr}_4^{\text{F}})$ происходил в системах, содержащих ряд углеводородных субстратов. Образующаяся в результате распада активная 16-и электронная частица (**3c**) $\text{PtMe}(\text{BAr}_4^{\text{F}})$ оказалась способной к активации С-Н связей субстрата.



В качестве углеводородных субстратов были выбраны бензол, п-ксилол, толуол, циклогексан и бензол- d_6 . В качестве метода исследования использовалась ЯМР ^1H спектроскопия.

Во всех случаях картина изменения спектров во времени выглядела практически одинаково и не зависела от природы взятого субстрата. Это объясняется тем, что в каждом случае происходит внутримолекулярная активация, которой подвергается N-этильный заместитель молекулы лиганда, в результате чего образуются продукты циклометаллирования.

Химсдвиги сигналов гидридных лигандов ряда изомеров продукта циклометаллирования оказываются близки (см. рис. 1), из-за чего в спектре наблюдается один неразрешенный резонансный пик. Положение нового сигнала Pt-H: -22.05 м.д., $J_{\text{H-Pt}}=1492.6$ Гц. Сигнал не претерпевает каких-либо дальнейших трансформаций, т.е. образующиеся продукты стабильны. Выделить в индивидуальном состоянии какой-либо из изомеров для более глубокого исследования структуры не удалось.

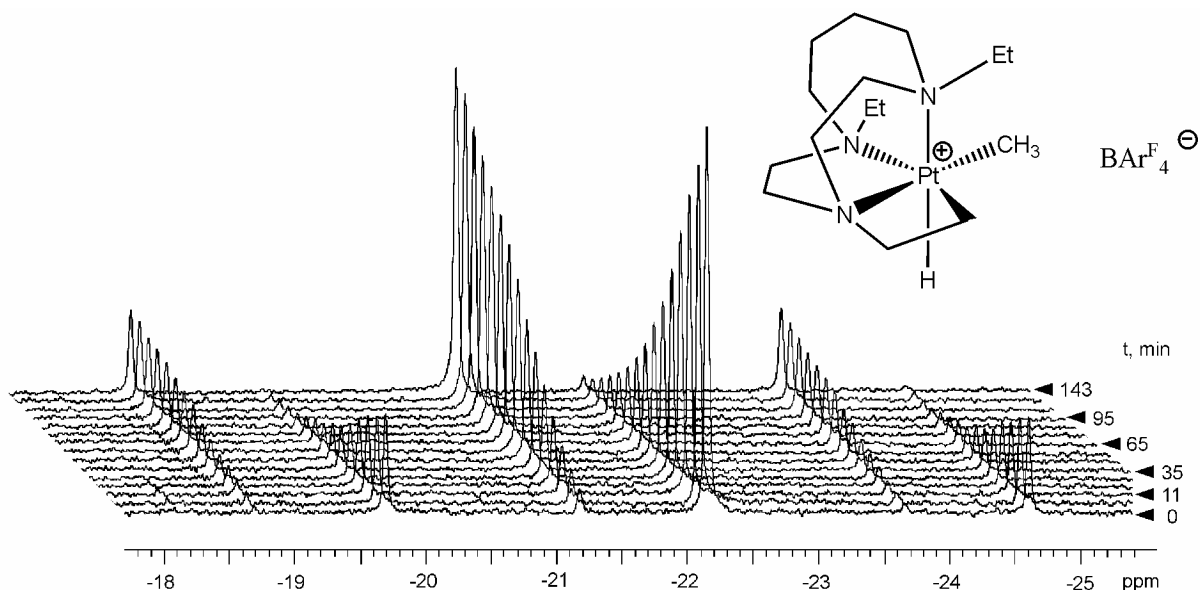
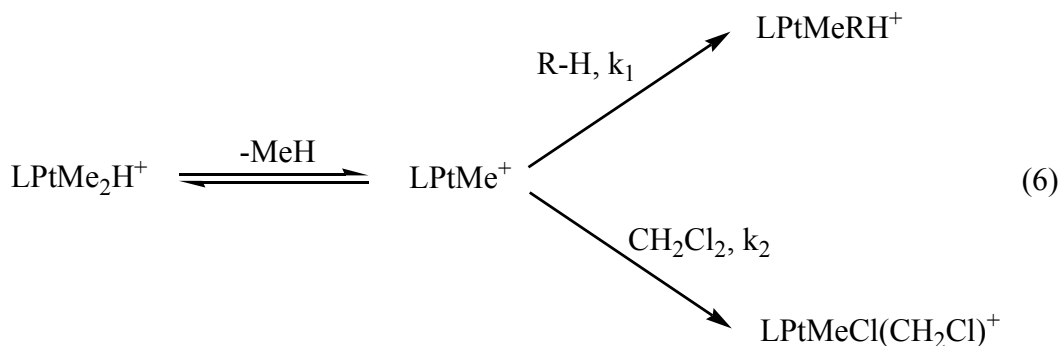


Рис. 1. Высокопольная часть ЯМР ^1H спектра образца $(3\text{c})\text{PtMe}_2\text{H}(\text{BAr}^{\text{F}}_4)$ в среде CD_2Cl_2 , изменение во времени и структура одного из продуктов циклометаллирования.

Активность $(3\text{b})\text{PtMe}^+$ комплекса в реакциях активации была зафиксирована при наблюдении за распадом комплекса $(3\text{b})\text{PtMe}_2\text{H}(\text{BAr}^{\text{F}}_4)$ в присутствии того же набора углеводородных субстратов. Этот комплекс, как и его (3c) аналог, нестабилен, однако время его полураспада почти на порядок больше. Значения $\Delta G^0_{298}(\text{MeH})$ и $\Delta G^\ddagger_{298}(\text{MeH})$ реакции восстановительного элиминирования метана, самого инертного из алканов, из этого комплекса близки к таковым для изученного $(3\text{c})\text{PtMe}_2\text{H}(\text{BAr}^{\text{F}}_4)$ – разница составляет 2 и 3 ккал/моль соответственно (см. табл. 2). В системах с более активными, чем метан, субстратами, в частности, в бензоле, фиксировались признаки протекания процессов активации С-Н связей. Однако в первую очередь комплекс $(3\text{b})\text{PtMe}_2\text{H}(\text{BAr}^{\text{F}}_4)$ интересен тем, что, будучи предельно близок структурно к (3c) аналогу, он не способен к внутримолекулярной активации.

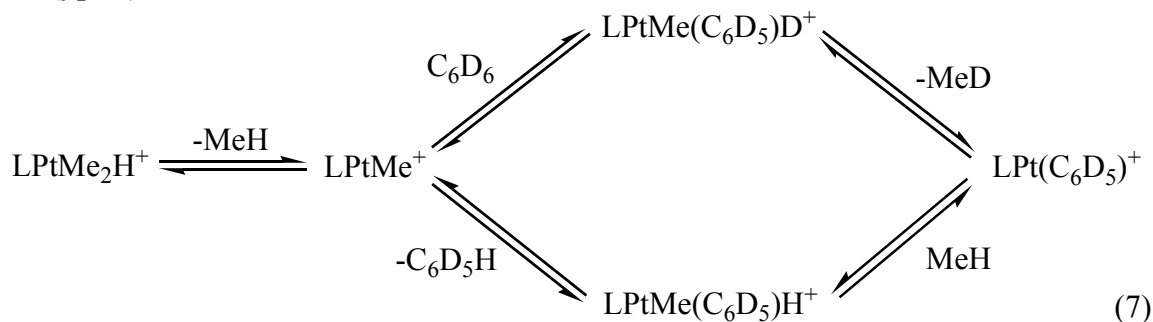
Распад в присутствии углеводородных субстратов (C_2H_6 , PhH , $p\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$, C_6D_6) сопровождался образованием следовых количеств веществ с новыми связями Pt-H, причем для каждого субстрата спектральные параметры сигналов были совершенно различны.

Выделить в чистом виде продукты активации не удалось. Причиной этого является то, что в системах хлористый метилен/углеводород, наряду с процессами активации С-Н связей углеводородного субстрата, происходит также взаимодействие частицы LPtMe^+ с CH_2Cl_2 , приводящее к образованию хлорсодержащих платиновых комплексов (ур. 6).



Соотношение констант скоростей k_1 и k_2 зависит от многих факторов, в том числе от структурных особенностей конкретной системы. В случае с металлокомплексами на основе триазадианов $k_1 \ll k_2$.

Кроме появления новых сигналов Pt-H, в высокопольной части спектров, наблюдались и другие признаки течения активационных процессов. При использовании дейтерированного субстрата (C_6D_6) в реакционных смесях наблюдается образование изотопомеров метана, образующихся в ходе последовательной серии процессов окислительного присоединения-восстановительного элиминирования субстрата и метана в запаянной ЯМР-ной ампуле (ур. 7).



Участок спектра со специфическими сигналами изотопомеров метана фиксировавшихся в ЯМР ^1H спектрах смесей, содержавших комплекс (**3b**) $\text{PtMe}_2\text{H}(\text{BAr}_4^{\text{F}})/\text{C}_6\text{D}_6$ приведен на рис. 2. Кроме этого, происходило ожидаемое увеличение интенсивности сигнала остаточной протонной примеси – $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$, что также было зафиксировано.

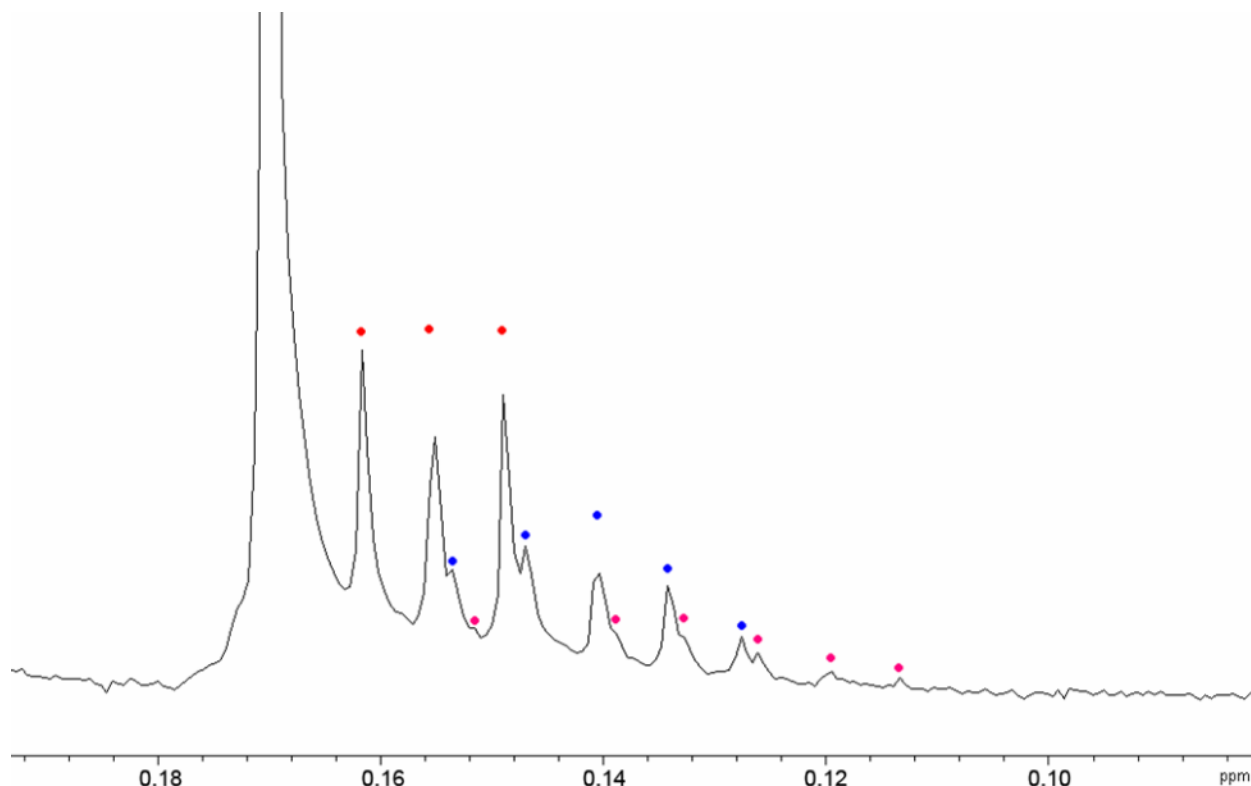


Рис. 2. Вид спектра ЯМР ^1H с сигналами изотопомеров метана, образующихся при распаде комплекса (**3b**) $\text{PtMe}_2\text{H}(\text{BAr}^{\text{F}}_4)$ в среде C_6D_6 .

Соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов для $\text{CH}_4:\text{CDH}_3:\text{CD}_2\text{H}_2:\text{CD}_3\text{H}$ составляют соответственно 100 (синглет, 0.170 м.д.) : 30 (1:1:1, 0.155 м.д. $J_{\text{HD}}=1.9$ Гц) : 15 (1:2:3:2:1, 0.140 м.д. $J_{\text{HD}}=1.9$ Гц) : 5 (1:3:6:7:6:3:1, 0.126 м.д. $J_{\text{HD}}=1.9$ Гц). Процесс полностью заканчивается за одни сутки после протонирования, и далее соотношения продуктов не изменяются. Соотношение метана и трех дейтерометанов составляют 10:4:3:2 соответственно.

В ходе этих экспериментов была доказана возможность направленного изменения термодинамических параметров алкилгидридных комплексов платины. Продемонстрирована предсказанная возможность протекания реакции активации С-Н связей углеводородов комплексами платины на основе триазацикланов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Синтезирован ряд новых макроазациклических лигандов: 1,4,7-триэтил-1,4,7-триазацклодекан, 1,4,7-триметил-1,4,7-триазацклоундекан, 1,4,7-триэтил-1,4,7-триазацклоундекан и 1,4,8-триизопропил-1,4,8-триазацклоундекан.
- Получены и спектрально охарактеризованы гидридные комплексы платины(IV) на основе упомянутых лигандов, а также их неалкилированных предшественников. На основе полученных данных по кинетической стабильности $(L)PtMe_2H^+(BAr'_4)^-$ установлено, что увеличение размера цикла лиганда, а также введение N-алкильных заместителей, в пределах изученного ряда, приводит к снижению барьера активации и величины изменения свободной энергии Гиббса процесса восстановительного элиминирования метана.
- С помощью методов теории функционала плотности был проведен расчет относительных значений свободной энергии Гиббса для всех возможных изомеров реагентов, продуктов и переходных состояний, а также внутренней координаты процесса восстановительного элиминирования метана из комплексов типа $(L)PtMe_2H^+(BAr'_4)^-$. Показано, что предполагаемые переходные состояния действительно лежат на пути процесса. Рассчитанные термодинамические характеристики процесса находятся в соответствии с экспериментально полученными кинетическими данными.
- Впервые экспериментально показана возможность регулирования термодинамических параметров реакции окислительного присоединения с помощью варьирования геометрических параметров координационного узла металлокомплекса путем изменения только лишь размера лиганда.
- Показана возможность активации ряда углеводородных субстратов электрононенасыщенными частицами типа $[LPtMe]^+BAr^F_4^-$, являющимися продуктами восстановительного элиминирования метана из комплекса $[LPtMe_2H]^+BAr^F_4^-$.
- На основе полученных в работе данных предложен подход к целенаправленному поиску структуры лиганда для синтеза на его основе металлокомплекса с заданным набором свойств, в случае, когда последовательные дискретные изменения структуры лиганда могут оказывать неаддитивное влияние на свойства металлокомплекса.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Ефимов, М.В. Синтез некоторых липофильных триазациклоалканов и комплексов платины (II) на их основе [Текст] / М.В. Ефимов, Б.Н. Соломонов, Р.А. Черкасов // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, – № 10. – С.1705-1711.
2. Yefimov, M.V. Dimethylhydride Complexes of Platinum(IV) with Polypyridinemethane and Macroazacycle Ligands. Synthesis and Properties Investigation [Текст] / M.V. Yefimov, I.G. Yefimova, A.N. Vedernikov, S.V. Borisoglebskii, B.N. Solomonov // «Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry». Moscow, 2003. – P.138.
3. Ефимов, М.В. Разработка и синтез нового тридентатного fac-хелатирующего лиганда для активации углеводов комплексами платиновых металлов, 5Н-трибензо[a,d,g]циклононан-5,10,15-триамина [Текст] / М.В. Ефимов // «Тезисы докладов итоговой научной конференции КГУ» Казань, 1999. – С.42.
4. Ефимов, М.В. Синтез новых тридентатных fac-хелатирующих лигандов на основе 3,6,9-триаминотрибензо[a,d,g]циклононана для стабилизации органилгидридов платины(IV) [Текст] / М.В. Ефимов, С.В. Борисоглебский, А.Н. Ведерников, Б.Н. Соломонов // «Всероссийская конференция по металлоорганической химии, посвященная 100-летию со дня рождения академика А.Н. Несмеянова» Москва, 1999. – С.135.